

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09209058 A**

(43) Date of publication of application: **12.08.97**

(51) Int. Cl. **C22C 1/05**
C04B 35/565
C22C 9/00

(21) Application number: **08014528**

(71) Applicant: **KYOCERA CORP**

(22) Date of filing: **30.01.96**

(72) Inventor: **FUJII MIKIO**

(54) **COMPOSITE MATERIAL WITH HIGH THERMAL CONDUCTIVITY AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high thermal conductivity composite material having high thermal conductivity, reduced in specific gravity, and excellent in heat resistance and its production.

SOLUTION: A powder mixture, having a composition consisting of, by weight, 20-70% copper and the balance silicon carbide powder of ≤ 1.0 wt.% oxygen content, is compacted and then sintered at 1080-1200°C in a nonoxidizing atmosphere of 1×10^{-5} to 1×10^{-3} partial pressure of oxygen. By this method, the high thermal

conductivity composite material, consisting of 20-70wt.% copper and the balance silicon carbide and having 2 10ppm/°C thermal expansion coefficient in the temp. region between room temp. and 800°C and ≥ 80 W/m.K thermal conductivity, can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-209058

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C	1/05		C 2 2 C	1/05 E R
C 0 4 B	35/565		9/00	
C 2 2 C	9/00		C 0 4 B	35/56 1 0 1 T

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-14528

(22)出願日 平成8年(1996)1月30日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72)発明者 藤井 幹男

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 高熱伝導性複合材料とその製造方法

(57)【要約】

【課題】高熱伝導性を有するとともに、比重が小さく、且つ耐熱性に優れた高熱伝導性複合材料とその製造方法を提供する。

【解決手段】銅を20～70重量%と、残部が酸素含有量が1.0重量%以上の炭化ケイ素粉末とからなる混合粉末を成形した後、酸素分圧が酸素分圧が 1×10^{-6} ～ 1×10^{-3} 気圧の範囲の非酸化性雰囲気中で1080～1200℃の温度で焼成して、銅を20～70重量%含み、残部が炭化ケイ素よりなる、室温から800℃における熱膨張係数が $10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、熱伝導率が $80 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以上の高熱伝導性複合材料を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】銅を20～70重量%含み、残部が炭化ケイ素よりなる、室温から800℃における熱膨張係数が $10\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下、熱伝導率が $80\text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の高熱伝導性複合材料。

【請求項2】銅を20～70重量%と、残部が酸素含有量が1.0重量%以上の炭化ケイ素粉末とからなる混合粉末を成形した後、酸素分圧が酸素分圧が $1\times 10^{-5}\sim 1\times 10^{-3}$ 気圧の範囲の非酸化性雰囲気中で1080～1200℃の温度で焼成することを特徴とする高熱伝導性複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い熱伝導性を有し、ICパッケージや多層配線基板などの半導体装置のヒートシンク材等の放熱体として好適な高熱伝導性複合材料とその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】半導体、とりわけLSIは高集積化、高速化のために発熱が増加する傾向にある。この発熱が半導体チップ内に蓄積されると、半導体内の回路の誤動作を発生させたり、さらには半導体回路自身を破壊したりする。したがって、高集積半導体を収納するパッケージの重要な機能の1つが熱を放散することである。

【0003】一般に、LSIを搭載するパッケージにおいては、絶縁基板として熱伝導率が $20\text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 程度のアルミナセラミック材料が用いられ、さらには、熱放散性を高めるためにヒートシンクが備えられたパッケージが使用されている。

【0004】上記のようなアルミナセラミック材料を絶縁基板とするパッケージにおけるヒートシンク用材料としては、高熱伝導率と、アルミナセラミック材料との熱膨張係数を一致させるという観点から、約10重量%の銅を含む、銅-タングステン合金（熱伝導率約 $180\text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、熱膨張率約 $7\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ）が広く用いられている。また、その他のヒートシンク用材料としてアルミニウム-炭化ケイ素複合材料も提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この銅-タングステン合金は比重が大きいことが大きな欠点である。

【0006】アルミナの比重が3.5～4.0であるのに対し、例えば10重量%銅-タングステン合金の比重は17.1となり、ヒートシンクを接合することにより、パッケージの重量が極端に増加してしまう。

【0007】近年、特に注目されている表面実装型パッケージ等ではパッケージと配線基板とを半田により接合されるが、このような表面実装型パッケージに、外部から衝撃が加わった場合、パッケージそのものの重量が大きいと応力が半田接合部に集中しやすくなり、接合に対する信頼性を著しく低下させる。

【0008】このような要求に対して、アルミニウム-炭化ケイ素複合材料は低比重のヒートシンク材料として注目されているが、この材料においてはアルミニウムの耐熱性が低いために、複合材料自体の耐熱性も低く、600℃以上に温度を上げる事ができない。そのため、広範に使用されている銀-銅共晶ロウ（BAg8 融点778℃）等のロウ材が使用できず、半導体パッケージの信頼性、コストなどを著しく低下させるという問題があった。

10 【0009】従って、本発明は、高熱伝導性を有するとともに、比重が小さく、且つ耐熱性に優れた高熱伝導性複合材料とその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【問題点を解決するための手段】本発明者は、まず、銅-タングステン合金の比重が大きいのがタングステンの比重が大きいことによるものであることから、タングステンにかわり、比重が小さくかつ熱伝導率の大きくかつ熱膨張率の小さい材料と銅とを複合化させればよいこと、比重が小さくかつ熱伝導率の大きくかつ熱膨張率の小さい材料として炭化ケイ素を選択すれば低比重化が期待できることを知見した。

【0011】ところが、炭化ケイ素は銅に対して濡れ性がないために複合化するのが困難であったが、炭化ケイ素の表面に酸化ケイ素膜を形成させて複合化すると、緻密化することができ、これにより低比重、高熱伝導化が達成できることを見出し、本発明に至った。

【0012】即ち、本発明は、銅を20～70重量%含み、残部が炭化ケイ素よりなる、熱膨張係数が $10\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下、熱伝導率が $80\text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の高熱伝導性複合材料であって、その製造方法として、銅を20～70重量%と、残部が酸素含有量1.0重量%以上の炭化ケイ素粉末との混合粉末を成形した後、酸素分圧が酸素分圧が $1\times 10^{-5}\sim 1\times 10^{-3}$ 気圧の範囲の非酸化性雰囲気中で1080～1200℃の温度で焼成することを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の高熱伝導性複合材料は、銅と炭化ケイ素とを複合させた材料であり、銅を20～70重量%含み、残部が炭化ケイ素よりなるものである。

【0014】ヒートシンクの熱膨張係数は、一般に使用されているアルミナセラミックやムライト等の酸化物系セラミック材料を絶縁基板とするパッケージに適用させる場合、これらの酸化物系セラミックスとほぼ一致させる必要があり、そのためには室温から800℃における熱膨張係数は $10\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下であることが必要がある。

【0015】この熱膨張係数を銅-炭化ケイ素系の複合材料で達成するためには、銅と炭化ケイ素の間で新しい

化合物を作らないとしても、炭化ケイ素を50体積%以上、言い換えると30重量%以上含むことが必要となる。従って、炭化ケイ素の量が30重量%より少ないと、熱膨張係数が10ppm/℃以下を達成することができない。

【0016】また、熱伝導性の点からは、銅の含有量が多いことが望まれ、ヒートシンクとしての特性上80W/m・K以上が望まれる。このような熱伝導率を達成するには、銅は20重量%以上必要である。従って、銅の含有量が20重量%より少ないと熱伝導率80W/m・K以上を達成するのが困難となる。

【0017】従って、本発明の複合材料は、上記の組成範囲において、室温から800℃における熱膨張係数10ppm/℃以下、熱伝導率80W/m・K以上が達成され、さらに比重は5.7以下となる。上記組成範囲の中でも、銅40～60重量%、残部を炭化ケイ素により構成することにより、室温から800℃における熱膨張係数5.7～8.6ppm/℃、熱伝導率80W/m・K以上、比重5.2以下の複合材料となる。

【0018】このような銅と炭化ケイ素との複合材料を作製する方法として、金属系複合材料の製造に適用される溶解法は、炭化ケイ素を50体積%以上含むような材料系には適用できないが、含浸法によれば、まず炭化ケイ素単体を焼結して所定の気孔率をもった多孔質体を作製した後、気孔中に銅を常圧あるいは高压で含浸させることにより製造することは可能である。しかし、この含浸法は工程が煩雑で所定の気孔率を有する多孔質炭化ケイ素焼結体を安定的に作製するのが困難であり、全体としてコストが高くかつ熱的特性や品質も安定させ難い傾向がある。

【0019】そこで、本発明には、工程が簡単で且つ安定した特性の複合材料を得られる点から粉末冶金法による作製するのがよい。ところが、銅粉末および炭化ケイ素粉末を所定比の粉末を混合成形し、高温で焼結させようとしても、焼結させることは困難である。

【0020】そこで、本発明によれば、原料粉末における炭化ケイ素粉末の表面に酸化ケイ素膜を形成させた後、銅粉末と混合し成形、焼成することにより緻密な焼結体を作製することができる。

【0021】具体的には、原料粉末としての炭化ケイ素粉末に酸化ケイ素膜を形成する方法としては、1) 800～1300℃の酸化性雰囲気中で加熱処理する、2) 炭化ケイ素粉末を酸処理する、3) CVDのような手法により化学的に酸化ケイ素膜を形成する、4) ポリシラザンのようなケイ素化合物を炭化ケイ素表面にコートし、それを加熱して酸化ケイ素皮膜を合成する、等の手法により任意の厚みの酸化ケイ素膜を炭化ケイ素表面に形成することが可能となる。

【0022】この炭化ケイ素粉末表面の酸化ケイ素膜の厚みは平均で50nm以上、特に100nm以上、言い

換えると粉末中の酸素量が1重量%以上、特に2重量%以上となるまで酸化させる。この時の炭化ケイ素粉末の粒径は1～10μmが適当である。

【0023】次に、このようにして処理された炭化ケイ素粉末に、平均粒径が0.5～3μmの銅粉末を、銅が20～70重量%となるように混合する。その後、この混合粉末を所望の成形手段、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、押出し成形等により任意の形状に成形後、焼成する。

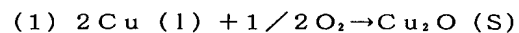
10 【0024】焼成にあたっては、1080～1200℃の非酸化性雰囲気中で0.5～2時間程度焼成するが、この時の雰囲気中の酸素分圧が 1×10^{-5} ～ 1×10^{-3} 気圧、特に、 1×10^{-4} ～ 9×10^{-4} 気圧であることが必要である。これは、酸素分圧が 1×10^{-5} 気圧より低いと銅は炭化ケイ素と濡れずに焼結が進行せず、 1×10^{-3} 気圧より高いと銅が酸化され熱伝導率が低下するためである。

【0025】

20 【作用】本発明に基づく銅-炭化ケイ素複合材料は、銅粉末と炭化ケイ素の粉末を単純に混合・成形して、酸化させることなく1100℃以上の温度に昇温しても緻密化は起こらない。これは、銅の融液中で炭化ケイ素は分解するものの濡れ性が不十分であるためと考えられる。

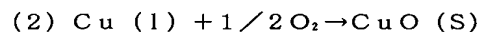
【0026】一方、銅と酸化ケイ素との反応を検討してみると、金属銅と酸化ケイ素は濡れないものの、酸化第2銅(Cu₂O)は酸化ケイ素と共晶反応を生じることが、また金属銅と酸化第2銅もやはり共晶反応を生じることが状態図等からすでに知られている。従って、金属銅(Cu)、酸化第2銅(Cu₂O)および酸化ケイ素とを共存させ、加熱することにより焼結することができる。

【0027】また、このCuとCu₂Oを共存するための条件は、例えば、熱力学的な計算により算出することができる。まず、1200℃における



の反応における平衡酸素分圧を求めると $p_{\text{O}_2} = 2.7 \times 10^{-5}$ 気圧となる。

【0028】また同様に、1200℃における



40 の反応の平行酸素分圧を求めると、 $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-3}$ 気圧となる。

【0029】また、同様に1100℃における前記

(1)の反応における平衡酸素分圧を求めると、 $p_{\text{O}_2} = 2.0 \times 10^{-5}$ 気圧となる。同様に1100℃における前記(2)の反応における平衡酸素分圧を求めると、 $p_{\text{O}_2} = 1.0 \times 10^{-3}$ 気圧となる。

【0030】この様に、銅は加熱時の温度と酸素分圧に応じて、CuあるいはCu₂OあるいはCuOとなる。またある状態での平衡に到達するためには当然所定の時間がかかるので、その時間に到達する以前は、出発の状

態と雰囲気条件に応じて2種類以上物質の状態が混在する。

【0031】従って、本発明によれば、酸化ケイ素と、焼成時の酸素分圧および焼成温度をCuとCu₂Oを共存させ得る条件、即ち、1100～1200℃の酸素分圧 1×10^{-4} 気圧～ 1×10^{-3} 気圧の範囲の酸素分圧の条件下で保持することにより、酸化ケイ素、酸化第2銅(Cu₂O)、銅との共存により銅と炭化ケイ素の複合材料を焼結緻密化できる結果、熱伝導性が高く、低比重、低熱膨張係数を有する銅-炭化ケイ素系複合材料を得ることができるのである。

【0032】

【実施例】原料粉末として、平均粒径1μmの銅粉末と、酸素含有量0.8重量%、平均粒径5μmの炭化ケイ素粉末を準備した。そして炭化ケイ素粉末を常圧大気雰囲気下で、800～1000℃の温度で30分の加熱を行い、表面に酸化ケイ素膜を形成した。この時の粉末中の酸素含有量は表1に示した。その後、処理された炭化ケイ素粉末と銅粉末を表1の比率で調合し、混合粉末 *

*100重量部に対してナイロンボールを120重量部加え乾式にてボールミル中で8時間混合を行った。

【0033】混合した粉末を所定の金型に充填し、3t/cm²の圧力でプレス成形して成形体を得た。その後、成形体を酸素分圧を表1のように調整した窒素気流中で、表1の焼成条件で30分間保持し、材料を焼結させた。

【0034】得られた焼結体を所定寸法に切り出した後、研磨をおこない、アルキメデス法により比重を求め、さらに、室温から800℃における熱膨張係数と、厚みmm試料としてレーザーフラッシュ法により熱伝導率を測定し、その結果を表1に示した。また、得られた焼結体を銀-銅共晶ろう(BAg8 融点778℃)の熔融温度である800℃まで、フォーミングガス(N₂ 87.5%、H₂ 12.5%)中で加熱して、表面、形状の変化を観察した。

【0035】

【表1】

試料 No.	組成 (重量%)		SiC 粉末 酸素量 (重量%)	温度	時間	O ₂ 分圧 (atm)	熱膨張率 (ppm/ ℃)	熱伝導率 (W/m・K)	耐熱性	比重	備考
*1	15	85	4.8	1150	0.5	5×10^{-4}	5.0	27	—	2.4	焼結不良
2	20	80	4.8	1150	0.5	5×10^{-4}	5.3	83	良好	3.2	
3	40	60	4.8	1150	0.5	5×10^{-4}	6.6	135	良好	4.2	
4	50	50	4.8	1150	0.5	5×10^{-4}	7.5	160	良好	4.7	
5	50	50	4.8	1200	0.5	2×10^{-3}	7.5	161	良好	4.7	
6	60	40	4.8	1150	0.5	5×10^{-4}	8.6	185	良好	5.2	
7	60	40	4.8	1100	0.5	7×10^{-5}	8.6	152	良好	5.2	
8	70	30	4.8	1150	0.5	5×10^{-4}	10.0	210	良好	5.7	
*9	75	25	4.8	1150	0.5	5×10^{-4}	10.8	215	良好	6.1	
10	40	60	3.6	1150	0.5	5×10^{-4}	6.7	128	良好	4.1	
11	40	60	2.5	1150	0.5	5×10^{-4}	6.6	120	良好	4.0	
12	40	60	1.4	1150	0.5	5×10^{-4}	6.6	110	良好	4.0	
*13	40	60	0.9	1150	0.5	5×10^{-4}	6.6	70	—	3.8	焼結不良
*14	40	60	4.8	1150	0.5	1×10^{-3}	—	—	—	—	焼結不良
*15	40	60	4.8	1150	0.5	5×10^{-3}	6.5	21	良好	4.3	

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0036】表1から明らかなように、試料No. 2～8、10～12の本発明の範囲内の材料組成においては比重が小さくかつ熱伝導率も大きな材料特性を示しており、半導体装置用ヒートシンクとしてふさわしい特性を示している。また試料No. 1のように本発明の範囲より銅が少ない材料では、焼結不良となり、結果として十分な熱伝導率を得ることができていない。試料No. 9のように銅の組成が本発明の範囲より多いものは熱膨張係数が10ppm/℃よりも大きくなり、ヒートシンクとし ※50

※では適当な材料ではなくなる。試料No. 13のように原料炭化ケイ素中の酸素量が少ない場合には緻密化されない。試料No. 14のように焼成雰囲気中の酸素分圧が小さいときには銅が炭化ケイ素粉末には濡れず、やはり緻密化されない。試料No. 15のように焼成雰囲気中の酸素分圧が大きい場合には金属銅はほとんど酸化銅へと酸化され、緻密化はするものの大きな熱伝導率はみられなかった。

【0037】なお、本発明のCu-炭化ケイ素複合材料

は、ロウ材による耐熱性試験の結果、何ら表面や形状について変化がなく、耐熱性に優れたものであった。

【0038】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、軽量、高熱伝導性を有し、且つ耐熱性を有し、しかも熱 *

* 膨張係数をアルミナ等の酸化物系セラミックスに近似させることができる結果、酸化物系セラミックスを絶縁基板とするパッケージ等のヒートシンク用材料として好適に使用することができる。